



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 198 60 011 A 1

⑯ Int. Cl. 7:  
**C 09 D 157/04**  
C 09 D 133/02  
C 09 D 133/04  
C 09 D 131/04  
C 09 D 139/06  
C 09 D 151/06

⑯ Aktenzeichen: 198 60 011.9  
⑯ Anmeldetag: 23. 12. 1998  
⑯ Offenlegungstag: 29. 6. 2000

DE 198 60 011 A 1

⑯ Anmelder:  
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE; BASF AG,  
67063 Ludwigshafen, DE

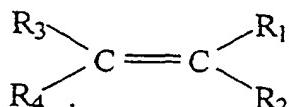
⑯ Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 81679  
München

⑯ Erfinder:  
Bremser, Wolfgang, 48165 Münster, DE;  
Strickmann, Frank, 48565 Steinfurt, DE; Bendix,  
Maximilian, Dr., 59302 Oelde, DE; Paulus,  
Wolfgang, Dr., 55128 Mainz, DE; Raether, Roman  
Benedikt, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE; Christie,  
David Innes, 68165 Mannheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Beschichtungsmittel

⑯ Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens ein Umsetzungsprodukt (A) und mindestens einen geeigneten Zusatzstoff (C), wobei (A) nach folgendem Verfahren, das die folgende Stufe (i) umfaßt:  
(i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemisches, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbares Monomer (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung (I) der Formel



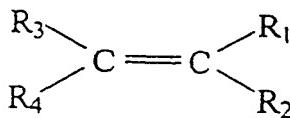
wobei R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, in wässriger Phase hergestellt wird.

DE 198 60 011 A 1

acrylat, Triethylenglycolacrylat, Methacrylamid, N-tert.-Butylmethacrylamid, N-n-Butylmethacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylolmethacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Ethylolacrylamid, Vinylbenzoësäure (alle Isomere), Diethylaminostyrol (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoësäure (alle Isomere), Diethylamino-alpha-methylstyrol (alle Isomere), paramethylstyrol, p-Vinylbenzolsulfonsäure, Trimethoxysilylpropylmethacrylat, Triethoxysilylpropylmethacrylat, Tributoxysilylpropylmethacrylat, Diethoxymethylsilylpropylmethacrylat, Dibutoxymethylsilylpropylmethacrylat, Diisopropoxymethylsilylpropylmethacrylat, Dimethoxysilylpropylmethacrylat, Diethoxysilylpropylmethacrylat, Dibutoxysilylpropylmethacrylat, Trimethoxysilylpropylacrylat, Triethoxysilylpropylacrylat, Tributoxysilylpropylacrylat, Dimethoxymethylsilylpropylacrylat, Diethoxymethylsilylpropylacrylat, Dibutoxymethylsilylpropylacrylat, Diisopropoxymethylsilylpropylacrylat, Dimethoxysilylpropylacrylat, Diethoxysilylpropylacrylat, Dibutoxysilylpropylacrylat, Diisopropoxysilylpropylacrylat, Vinylacetat und Vinylbutyrat, Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylbromid, sowie Gemische vorstehend genannter Monomere.

Vorzugsweise finden als ein erstes Monomer (a') Acryl- oder Methacrylsäure, ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl- oder -Hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat, Vinylacetat, ein substituiertes oder unsubstituiertes Vinylpyrrolidon, ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, oder ein Gemisch aus diesem ersten Monomer (a') mit mindestens einem weiteren radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (a) Verwendung.

Weiterhin wird bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts (A) eine Verbindung (I) der Formel



verwendet, wobei R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, wobei es erfahrungsgemäß erforderlich ist, daß mindestens zwei der R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> einen unsubstituierten oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen.

Auch hier sind prinzipiell alle Verbindungen der o. g. Formel erfahrungsgemäß einsetzbar. Vorzugsweise werden als Verbindung (I) Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, 4,4-Vinylidenbis(N,N'-dimethylanilin), 4,4-Vinylidenbis(aminobenzol), cis-, trans-Stilben oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, weiter bevorzugt Diphenylethylen eingesetzt. Weiterhin können substituierte Diphenylethylen, die entweder an einem oder beiden aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten, wie z. B. tert.-Butyl-, Benzyl- oder CN-Gruppen substituiert sind, oder ein Alkoxydiphenylethylen, wie z. B. Methoxy-, Ethoxy- oder tert.-Butyloxydiphenylethylen, analoge Thio- oder Aminverbindungen, eingesetzt werden.

Darüber hinaus wird das Umsetzungsprodukt (A) durch Umsetzung in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators hergestellt, wobei hier oxidierende radikalische Initiatoren bevorzugt sind. Vorzugsweise sollte der Initiator wasserlöslich sein. Im allgemeinen können jedoch alle bei der Radikalkettenpolymerisation herkömmlicherweise verwendeten Azo- und/oder Peroxo-Verbindungen eingesetzt werden. Geeignete Initiatoren sind in der WO 98/01478 auf-

S. 10, Z. 17-34 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird. Vorzugsweise werden oxidierende radikalische Initiatoren, wie z. B. Kalium-, Natrium- und Ammoniumperoxidisulfat, oder eine Kombination eines herkömmlichen, d. h. eines nicht oxidierenden Initiators mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts wird eine vergleichsweise große Menge an radikalischer Initiator zugegeben, wobei der Anteil an radikalischer Initiator am Reaktionsgemisch vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-%, weiter bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Monomers (a) und des Initiators, beträgt. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis Initiator zu Verbindung (I) 3 : 1 bis 1 : 3, weiter bevorzugt 2 : 1 bis 1 : 2, und insbesondere 1,5 : 1 bis 1 : 1,5.

In einer beschriebene Reaktion gemäß Stufe (i) wird in wässriger Phase, wobei hier Wasser oder Gemische von Wasser mit wasserlöslichen Lösungsmitteln, wie z. B. THF und Ethanol bevorzugt sind, durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich die Umsetzung in Gegenwart eines Gemisches aus Wasser und einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, wie z. B. Toluol, durchzuführen.

In einer weiteren Ausführungsform wird die obige Reaktion gemäß Stufe (i) in Gegenwart mindestens einer Base durchgeführt. Dabei sind als niedermolekulare Basen prinzipiell alle niedermolekularen Basen zu verwenden, wobei NaOH, KOH, Ammoniak, Diethanolamin, Triethanolamin, Mono-, Di-, oder Triethylamin, Dimethylethanamin, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon bevorzugt und Ammoniak und Di- und Triethanol besonders bevorzugt sind.

Die Temperatur bei der Reaktion gemäß Stufe (i) wird im allgemeinen bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur und unterhalb der Zersetzungstemperatur der Monomeren durchgeführt, wobei vorzugsweise ein Temperaturbereich von 50 bis 150°C, weiter bevorzugt 70 bis 120°C und insbesondere 80 bis 110°C gewählt wird.

Obwohl bzgl. der Molekulargewichtsverteilung keinerlei Beschränkungen existieren, kann in der Reaktion gemäß (i) ein Umsetzungsprodukt erhalten werden, das eine Molekulargewichtsverteilung M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> gemessen mit Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard von ≤ 4, vorzugsweise ≤ 3, weiter bevorzugt ≤ 2, insbesondere ≤ 1,5 und in einzelnen Fällen auch ≤ 1,3 besitzt. Die Molekulargewichte des Umsetzungsprodukts (A) sind durch die Wahl der Verhältnisse Monomere (a) zu Verbindungen (I) zu radikalischer Initiator in weiten Grenzen steuerbar. Dabei bestimmt insbesondere der Gehalt an Verbindung (I) das Molekulargewicht, und zwar derart, daß je größer der Anteil an Verbindung (I) ist, desto geringer das erhaltene Molekulargewicht.

Die Umsetzung gemäß Stufe (ii) kann auch in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz durchgeführt werden.

Das in der Reaktion gemäß (i) erhaltene Umsetzungsprodukt, das in der Regel in Form eines wässrigen Gemisches anfällt, kann dabei direkt als Dispersion weiter verarbeitet werden, oder aber bevorzugt als Makroinitiator für die weitere Umsetzung gemäß Stufe (ii), wie weiter unten hierin definiert, eingesetzt werden. Ferner ist es möglich, das Umsetzungsprodukt gemäß Stufe (i) als Feststoff zu isolieren und dann weiter umzusetzen.

Dabei kann in der Umsetzung gemäß Stufe (ii) mindestens ein frei wählbares, radikalisch homo- oder copolymerisierbares Monomer (b) umgesetzt werden. Dabei kann Monomer (b) gleich oder verschieden sein vom in der Stufe (i) eingesetzten Monomer (a). Die Auswahl des Monomers

Auswahl der Zusatzstoffe richtet sich nach dem gewünschten Eigenschaftsprofil des Beschichtungsmittels und dessen Verwendungszweck.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können mit den bekannten Methoden der Applikation flüssiger Phasen wie Tauchen, Spritzen, Rakeln, Streichen, Aufwalzen (Roller Coating) oder Gießen in Form eines flüssigen Vorhangs aufgetragen werden. Beispiele geeigneter Unterlagen sind Filme, Folien, Fasern, Gewebe oder Formteile, insbesondere Automobilkarosseriebauteile, aus Metall, Glas, Holz, Papier, Kunststoff, Leder oder Verbundmaterialien hieraus. Diese Unterlagen können beim Auftrag statisch ruhen oder bewegt werden wie etwa beim Coil Coating-Versfahren.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel in Pulverform, insbesondere bei der Pulverlackierung, zur Anwendung kommen.

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel Bestandteile von mehrschichtigen Lackaufbauten sein, wie sie beispielsweise bei der Automobil-Serienlackierung, der Automobil-Reparatlackierung, dem Coil Coating-Verfahren oder der Möbellackierung anzutreffen sind.

Im folgenden soll die vorliegende Erfindung nunmehr anhand einiger Beispiele erläutert werden.

#### Beispiel 1

In einem Reaktionsgefäß wurden 52,56 g VI-Wasser vorgelegt und auf 90°C aufgeheizt. Anschließend wurden bei einer konstanten Temperatur von 90°C drei separate Zulaufe parallel und gleichmäßig zudosiert. Zulauf I bestand aus 10,18 g Acrylsäure, 18,35 g Methylmethacrylat und 1,49 g Diphenylethylen. Als Zulauf 2 wurden 9,9 g einer 25 gew.-%igen Ammoniak-Lösung zugegeben. Zulauf 3 bestand aus einer Lösung von 2,25 g Ammoniumperoxodisulfat in 5,25 g VI-Wasser. Zulaufe I und II wurden innerhalb von 1 Stunde zudosiert, Zulauf III wurde innerhalb von 1,25 Stunden zudosiert. Nach Beenden der Zugabe schloß sich eine 4-stündige Nachpolymerisationsphase unter Kühlung an. Die erhaltene micellare Lösung wies einen Festkörpergehalt von 33 Gew.-% auf.

#### Beispiel 2

Zunächst wurden 9,1 g des in Beispiel 1 hergestellten Produkts in 51,62 g VE-Wasser vorgelegt und unter Röhren in einem Reaktor auf 90°C erwärmt. Anschließend wurde ein Zulauf, bestehend aus 9,86 g n-Butylmethacrylat, 7,88 g Styrol, 12,66 g Hydroxyethylmethacrylat und 8,88 g Methylmethacrylat unter intensivem Röhren innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Die erhaltene Dispersion wies einen Festkörpergehalt von ca. 40 Gew.-% auf.

#### Beispiel 3

Zunächst wurden 9,1 g des in Beispiel 1 hergestellten Produkts in 51,62 g Wasser vorgelegt und unter Röhren in einem Reaktor auf 90°C erwärmt. Anschließend wurde ein Zulauf, bestehend aus 9,86 g n-Butylmethacrylat, 7,88 g Styrol, 12,66 g Hydroxypropylmethacrylat und 8,88 g Ethylhexylmethacrylat unter intensivem Röhren innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Die erhaltene Dispersion wies einen Festkörpergehalt von ca. 40 Gew.-% auf.

#### Beispiel 4

Zunächst wurden 9,1 g des in Beispiel 1 hergestellten Produkts in 51,62 g VE-Wasser vorgelegt und unter Röhren

in einem Reaktor auf 90°C erwärmt. Anschließend wurde ein Zulauf, bestehend aus 9,86 g n-Butylmethacrylat, 7,88 g Vinylacetat, 12,66 g Hydroxyethylmethacrylat und 8,88 g 2-Ethylhexylmethacrylat unter intensivem Röhren innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Die erhaltene Dispersion wies einen Festkörpergehalt von ca. 40 Gew.-% auf.

#### Beispiel 5

- 10 Zunächst wurden 9,1 g des in Beispiel 1 hergestellten Produkts in 51,62 g VE-Wasser vorgelegt und unter Röhren in einem Reaktor auf 90°C erwärmt. Anschließend wurde ein Zulauf, bestehend aus 9,86 g n-Butylmethacrylat, 7,88 g Styrol, 3,94 g Isobutoxymethylmethacrylat, 8,72 g Hydroxyethylmethacrylat und 8,88 g Ethylhexylmethacrylat unter intensivem Röhren innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Die erhaltene Dispersion wies einen Festkörpergehalt von ca. 40 Gew.-% auf.

#### Beispiel 6

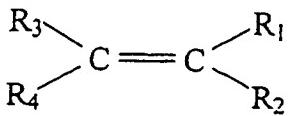
- 20 In einem 5-kg Stahlreaktor wurden 528,7 g VI-Wasser vorgelegt und auf 90°C aufgeheizt. Anschließend wurden bei einer konstanten Temperatur von 90° drei separate Zulaufe parallel und gleichmäßig innerhalb von 4 Stunden zudosiert. Zulauf I bestand aus 106,2 g MA-13, 378,1 g n-Butylmethacrylat, 159,3 g Styrol, 54,5 g Acrylsäure, 332,4 g Methylmethacrylat und 31,9 g Diphenylethylen. Zulauf II war eine Lösung von 42,5 g Ammoniumperoxodisulfat in 170 g VI-Wasser. Zulauf III enthielt 51,61 g Dimethylethanolamin. Nach beendetem Zugabe schloß sich eine 2-stündige Nachpolymerisationsphase bei 90°C an. Nach dem Abkühlen erhielt man eine weiße Dispersion, die einen pH-Wert von 5,5, einen Feststoffgehalt (60 Minuten, 130°C) von 41%, eine alkoholisch bestimmte Säurezahl von 58 g KOH/g Substanz und eine Viskosität von 0,9 dPas (23°C, Kegel/Platte) aufwies. Das Molekulargewicht wurde mittels GPC gegen Polystyrol als Standard bestimmt und betrug  $M_n = 4406$  g/mol,  $M_w = 8603$  g/mol. Polydispersität 1,95.
- 25 MA-13: Methacrylsäureester 13,0 Röhm

#### Beispiel 7

- 30 Die gemäß Beispiel 1 bis 6 erhaltenen Dispersionen werden mit einem Rakel auf Glaspflatten mit einer Trockenfilmdicke von ca. 50 bis 100 µm aufgetragen und bei Temperaturen zwischen 80 und 130°C getrocknet. Man erhält in allen Fällen transparente, hochglänzende, glatte Filme. Die Filme gemäß den Beispielen 2 bis 5 weisen zusätzlich eine hohe Wasserdichtigkeit auf.

#### Patentansprüche

- 35 1. Beschichtungsmittel, enthaltend mindestens ein Unsetzungsprodukt (A) und mindestens einen geeigneten Zusatzstoff (C), wobei (A) nach folgendem Verfahren, das die folgende Stufe (i) umfaßt:
- 40 (i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemisches, umfassend mindestens ein radikalisch unisetzbares Monomers (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung (I), der Formel



XP-002148969

P.D.	1999	
p.	1	=

1999-502399/42 NIPPON GOSEI GOMU KK	A82 F09 G02 (A18) 1997.11.21 •JP 11217409-A 1997.11.21 1997-337792(+1997JP-337792) (1999.08.10) C08F 220/10, 2/22, 2/38, 236/04, C08L 33/06, D21H 19/58, C08L 51/04, 9/08, C08F 2/44, 212/32 // C09D 133/06 (C08F 212:08, 220:06, 220:14, 236/04)	JAPS 1997.11.21 acetyl, or alkylmercapto gp..	A(2-B, 4-F6B, 7-B, 7-B2, 12-B3A) F(5-A6B) G(2-A5C)   A0663
Copolymer latex preparation - by polymerising alkyl acrylate ester monomer, ethylenic unsaturated monomer, ethylenic unsaturated carboxylic acid monomers, and water containing solvents in the presence of chain moving agents	C1999-147314 Addnl. Data: 1998.10.21 1998JP-300144	<u>USE</u> Used as binder for coat composite of paper.	
Copolymer latex is new, prepared by polymerizing 100 wt.pcts. of the monomers composed of (a), (b) and (c) water-containing solvent, in the presence of 0.1-2.0 wt.pcts. of radical chain-moving agents composed of 2-100 wt.% of the compounds of formula $X_1\text{-Ph}(X_2\text{-CH}_2)\text{-Ph}(X_3)\text{-}X_4$ (1), and 98.0 wt.% of other chain-moving agents: (a) 2-80 wt.pcts. of one or more of 2-10C alkyl acrylate ester monomer, and 6-14C alkyl methacrylate ester monomer; (b) 0-98 wt.pcts. of ethylenic unsaturated monomer except (a) and (c); and (c) 0-20 wt.pcts. of ethylenic unsaturated carboxylic acid monomer. Ph=phenyl; $X_1$ , $X_2$ , $X_3$ , and $X_4$ =H, halogen, 1-4C alkyl, methoxy, hydroxyl, glycidyl, (0.4 pts.) to give copolymer latex. (14pp062DwgNo.0/0)	<u>PREPARATION</u> 100 wt.pcts. of monomer composed of 20-80 wt.pcts. of (a) (e.g. ethyl acrylate, or hexyl methacrylate), 5-97.5 wt.pcts. of (b) (e.g. styrene, or acrylonitrile), and 0.5-15 wt.pcts. of (c) (e.g. (meth)acrylic acid) is polymerized in the co-presence of seed particles.		
	<u>EMBODIMENT</u> The chain-moving agents are t-dodecylmercaptane, or 1,1-diphenyl ethylene.	<u>EXAMPLE</u> Butadiene (40 pts.), styrene (42 pts.), methylmethacrylate (15 pts.), acrylic acid (1 pts.), and itaconic acid (2 pts.) were polymerized in the presence of 1,1-diphenyl ethylene (1.2 pts.) and t-dodecyl mercaptane	JP 11217409-A+

JP 11217409-A